



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 345 648
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 89109958.2

51 Int. Cl. 4: C08G 69/16 , C08G 69/48

22 Anmeldetag: 01.06.89

30 Priorität: 07.06.88 DE 3819427

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.12.89 Patentblatt 89/50

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI

71 Anmelder: EMS-INVENTA AG

CH-8001 Zürich(CH)

72 Erfinder: Schmid, Eduard, Dr. sc. nat.
Valbeuna

CH-7402 Bonaduz(CH)

Erfinder: Decurtins, Silvio, Dr. phil. nat.
Bündtli
CH-7235 Fideris(CH)

74 Vertreter: Schön, Alfred, Dr.
Patentanwälte Müller-Boré, Deufel, Schön,
Hertel Lewald, Otto Isartorplatz 6 Postfach 26
02 47
D-8000 München 26(DE)

54 Thermoplastisch verarbeitbare Polyamide.

57 Die Erfindung betrifft verzweigte thermoplastisch verarbeitbare Polyamide, erhältlich durch hydrolytische Polymerisation von ω -Aminocarbonsäuren und/oder Lactamen. Dabei beträgt der Anteil der Polymermoleküle, die mehr als eine Verzweigung besitzen, mindestens 50 Gew.-%, was dadurch erreicht wird, daß der Schmelze der Grundmonomere verzweigend wirkende Komponenten der Arten Polycarbonsäure und Polyamin in einem streng definierten Molverhältnis zugestezt werden. Diese Polyamide lassen sich chargenweise über längere Zeitspannen hinweg mit guter Reproduzierbarkeit und Qualität herstellen und besitzen hohe Fließfestigkeiten.

EP 0 345 648 A2

Thermoplastisch verarbeitbare Polyamide

Es ist bekannt, gezielt Polymersysteme, insbesondere Polyolefinsysteme, mit verzweigt-kettigen Strukturen herzustellen. Über die Wahl der Monomeren und die Polymerisationstechnik sind dabei die unterschiedlichsten Kettenstrukturen erreichbar. Die Art der Kettenverzweigung beeinflusst dabei die Rheologie der Polymerschmelze und die Eigenschaften der daraus hergestellten Fertigprodukte, beispielsweise das Schmelz- und Löslichkeitsverhalten sowie die mechanischen Eigenschaften, wie beispielsweise die Steifigkeit, die Zähigkeit und das Spannungsdehnungsverhalten.

In der GB-PS 750 629 wird die Herstellung von Polyamiden aus Dicarbonsäuren und Diaminen als Hauptkomponenten, insbesondere PA-66 beschrieben, welche Trimesinsäure in einer Menge von 0,3 bis 3,8 Mol-% einkondensiert mit einer äquivalenten Menge an Diamin enthalten.

Die GB-PS 749 479 beschreibt die Herstellung von Polyamiden aus Diaminen und Dicarbonsäuren als Hauptkomponenten, insbesondere PA-66, welche Bis-hexamethylen-triamin in Kombination mit einer Dicarbonsäure, bevorzugt in einer äquivalenten Menge, enthalten. Die Aufgabe dieser beiden bekannten Verfahren besteht darin, die Schmelzviskosität der Polyamide zu erhöhen.

Es hat sich jedoch herausgestellt, daß diese Verfahren für die Praxis ungeeignet sind, da immer gleichzeitig vernetzte Anteile entstehen, die sich am Reaktionsgefäß ablagern und bei der Verarbeitung der Schmelze, etwa zu Folien, zu einer stark erhöhten Bildung von Inhomogenitäten ("Stippenbildung") führen.

Die US-PS 1 263 952 beschreibt Polyamidmassen mit definierten Gewichtsanteilen an mono- und trifunktionellen Verbindungen. Als Monomeres wird in den Beispielen ausschließlich das 6,6-Salz erwähnt.

Das Gleiche gilt im wesentlichen für die BE-PS 641 630, gemäß welcher die monofunktionellen Bausteine zur Verbesserung der Anfärbbarkeit mit Säurefarbstoffen zusätzlich sekundäre Aminogruppen enthalten.

Über gezielt verzweigte thermoplastisch verarbeitbare Polyamide ist bisher wenig bekannt. Im "Kunststoffhandbuch", Band VI, Polyamide (C. Hanser Verlag München 1966, Seite 15) wird im Hinblick auf A-B-Polyamide (PA-6, PA-11 und PA-12) ausgeführt, daß eine polyfunktionelle Verbindung, die nur eine Art Endgruppen enthält, beispielsweise B, naturgemäß nur ein verzweigtes Makromolekül liefern kann. Modellüberlegungen dazu zeigen, daß entsprechende Makromoleküle definiert eine Verzweigungsstelle besitzen.

In der DE-OS 2 732 329 werden Polycaprolactam und Copolymere mitenthaltend Salze aus Diaminen und Dicarbonsäuren, beispielsweise aus Hexamethyldiamin und Terephthalsäure (Beispiel 2) sowie Triaminen der Struktur $H_2N-R-NH-R-NH_2$ in der Monomermischung beschrieben. Die Beispiele zeigen, daß jeweils äquimolare Mengen an Triamin und zusätzlicher Carbonsäure verwendet werden (Beispiele 1b und 2C). In der Praxis hat es sich jedoch gezeigt, daß Formulierungen, welche eine Monomermischung aus Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren mitenthalten (Beispiel 1b), zur Bildung vernetzter Strukturen neigen, was sich durch die Bildung von Gelteilchen und Ablagerungen am Reaktionsgefäß zu erkennen gibt. Durch Mitverwendung von monomeren Kettenlängenreglern wird die Bildung von vernetzten Polymeranteilen zwar herabgesetzt, dennoch treten diese in störenden Mengen auf. Dies zeigt sich insbesondere dann, wenn mehrere Polymerisationsstadien hintereinander in demselben Kondensationsgefäß polymerisiert werden, das heißt bei einer industriellen Serien-Batchproduktion. Die entstehenden vernetzten Polymeranteile lagern sich zunächst an der Wand des Kondensationsgefäß ab und das ausgetragene Polymere wird von Charge zu Charge inhomogener (stippiger). Im gleichen Ausmaß nehmen Verarbeitbarkeit und Qualität ab.

DE-OS 24 06 491 betrifft Bikomponentenfasern aus im wesentlichen Polycaprolactam. Zu Erzielung des gewünschten Kräuselverhaltens wird reines PA-6 mit PA-6 Copolyamid, welches als Cokomponente ca. 10 bis 20 Gew.-% des Salzes aus dimerisierter Fettsäure und Diaminohexan enthält, versponnen. Der erwähnte geringe Molanteil an trimerisierter Fettsäure ist eine immer entstehende Verunreinigung bei der Herstellung der dimerisierten Fettsäure und hat nichts zu tun mit dem Kräuselverhalten. Er kann jedoch die Polymerqualität durch Bildung von Gelteilchen beeinträchtigen.

In der DE-OS 37 14 607 werden Lactampolyamide beschrieben, bei deren Herstellung 0,2 bis 2, bevorzugt 0,3 bis 1,0 Gew.-%, α -Amino- ϵ -Caprolactam in Kombination mit einer etwa äquivalenten Menge an Dicarbonsäure als Polymerisationsbeschleuniger mitverwendet wird. Dieser spezielle Polyamidbaustein enthält die Funktionalitäten -COOH und -NH₂ im Äquivalentverhältnis 1 : 2. Die für eine vollständige Kondensation aller Endgruppen fehlenden -COOH-Gruppen werden bewußt zugefügt. Damit können vernetzte Polymeranteile mitentstehen. Deshalb ist auch der Anteil dieses Polymerzusatzes auf den sehr tiefen Wert von unter 2, bevorzugt 0,3 bis 1, Gew.-%, zu begrenzen.

Insgesamt zeigt sich damit, daß

A bei Zusatz einer mindestens trifunktionellen Verbindung zu Polyamiden aus Salzen (Diamin + Dicarbonsäure) beziehungsweise zu Polyamiden, die Monomere entsprechend Salzpaare mitenthalten oder

B bei Zusatz einer mindestens trifunktionellen Verbindung (Amin oder Carbonsäure), die in einem annähernd äquivalenten Verhältnis die zu ihr kondensationsaktive, mindestens bifunktionell wirkende Verbindung (Carbonsäure oder Amin) mitenthält, sowie insbesondere

C bei Kombination der Maßnahmen entsprechend A und B

es nicht möglich ist, thermoplastisch verarbeitbare Polyamide guter Qualität reproduzierbar, d.h. in mehreren Ansätzen hintereinander, herzustellen.

Der Erfindung lag damit die Aufgabe zugrunde, hochmolekulare, verzweigte Polyamide guter Qualität, die in vielen einander folgenden Chargen reproduzierbar hergestellt werden können und die zu mindestens 50 Gew.-% Polymerketten mit mehr als einer Verzweigung besitzen, herzustellen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß thermoplastische Polyamide gemäß Patentanspruch 1 die geschilderten Nachteile des Standes der Technik nicht mehr besitzen.

Die Erfindung betrifft demgemäß thermoplastisch verarbeitbare, durch hydrolytische Polymerisation erhältliche Polyamide aus Aminosäuren und/oder Lactamen als Grundbausteine, wobei mindestens 50 Gew.-% der Polymermoleküle mehr als eine Kettenverzweigung besitzen, welche dadurch erhältlich sind, daß der Schmelze der Grundmonomeren verzweigend wirkende Komponenten in folgender Zusammensetzung zugesetzt werden:

a) 5 bis 150 $\mu\text{Mol/g}$ Polymeres eines mindestens trifunktionellen, aus einem Amin oder einer Carbonsäure bestehenden Monomeren sowie

b) 2 bis 100 $\mu\text{Mol/g}$ Polymeres eines mindestens bifunktionellen, aus einer Carbonsäure oder einem Amin bestehenden Monomeren, mit der Maßgabe, daß dann, wenn a) ein Amin ist, b) eine Carbonsäure sein muß, sowie dann, wenn a) eine Carbonsäure ist, b) ein Amin sein muß, sowie gegebenenfalls

c) 5 bis 450 $\mu\text{Mol/g}$ Polymeres eines bei einer üblichen Polykondensation monofunktionell wirkenden Monomeren.

Ein wesentliches Merkmal dieser Erfindung ist, daß als Grundmonomere ausschließlich Aminosäuren und Lactame verwendet werden dürfen.

Ein weiteres erfindungsrelevantes Merkmal ist, daß die zusätzlichen Kettenbausteine die Struktur der Polymerketten, d.h. ihren Verzweigungsgrad, ihre mittlere Molmasse bzw. die Art ihrer Kettenenden wesentlich mitbestimmen und damit in einem definierten, erfindungsrelevanten Molverhältnis zueinander verwendet werden müssen.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Polyamide in der Weise erhältlich, daß ein Molverhältnis der Komponente a) zu der Komponente b) von mindestens 1 eingehalten wird, wenn die Komponente a) trifunktionell und die Komponente b) bifunktionell ist, und von mindestens 2 eingehalten wird, wenn die Komponente a) und die Komponente b) trifunktionell sind.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Polyamide in der Weise erhältlich, daß die Komponente a) bifunktionelle Verbindungen in einem solchen Molanteil enthält, daß nicht mehr als 50 Gew.-% lineare Polymerketten entstehen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform sind die Polyamide in der Weise erhältlich, daß monofunktionelle Verbindungen c) mit einer Funktionalität entsprechend der Komponenten a) in einem Molanteil, der a) nicht übersteigt, mitverwendet werden.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Polyamide ferner in der Weise erhalten, daß monofunktionelle Verbindungen c) mit den Endgruppen entsprechend b) in einem maximalen Molanteil, der sich gemäß der folgenden Formel berechnet, eingesetzt werden

$$c) = m_a f_a - m_b f_b + 100,$$

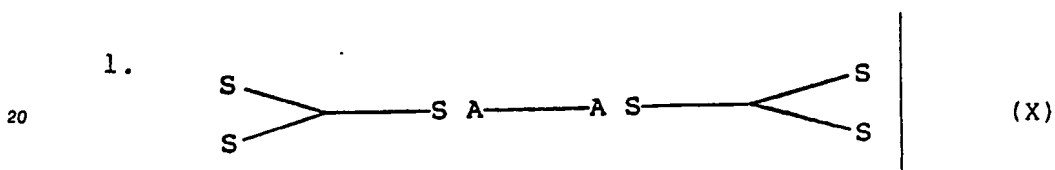
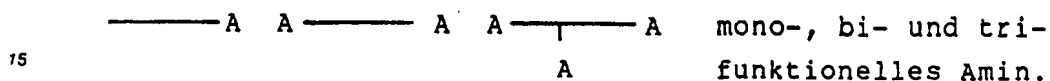
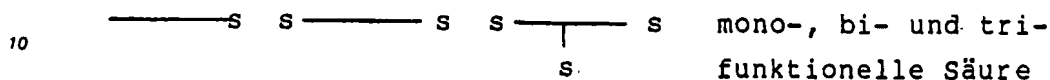
wobei m_a und m_b die Molanteile der Verbindungen a) und b) (in $\mu\text{Mol/g}$ Polymeres ausgedrückt) und f_a sowie f_b die Funktionalitäten der Verbindungen bedeuten.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Polyamide in der Weise erhältlich, daß monomere Verbindungen entsprechend a) und b) eingesetzt werden und dabei die Bedingungen gemäß der Ansprüche 4 und 5 jeweils für die entsprechenden monofunktionellen Verbindungen c) eingehalten werden.

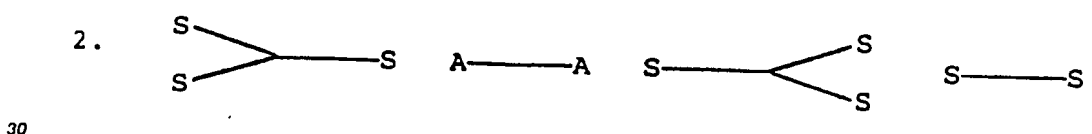
Eine genaue Analyse des gestellten Problems hat gezeigt, warum die verzweigten Polyamide gemäß dem Stand der Technik immer zu Gelbildung und Vernetzung neigen und weshalb die erfindungsgemäßen Polyamide diese Erscheinung nicht zeigen. Wird nämlich zu einer Schmelze aus reiner Aminosäure (und/oder Lactam) eine polyfunktionelle, beispielsweise trifunktionelle, Verbindung mit nur einer Art von Endgruppen (beispielsweise $-\text{COOH}$) gegeben, so wächst in definiert 3 Richtungen ein Polymermolekül, das an seinem Kettenende immer die $-\text{COOH}$ -Gruppe trägt. Da $-\text{COOH}$ -Gruppen unter üblichen Kondensa-

tionbedingungen nicht miteinander reagieren, kann keine Vernetzung eintreten. Man kann nun gezielt untersuchen, wie die entstehende Kettenstruktur sich ändert, wenn der Schmelze Diamin in unterschiedlichem Molanteil zur Tricarbonsäure zugefügt wird.

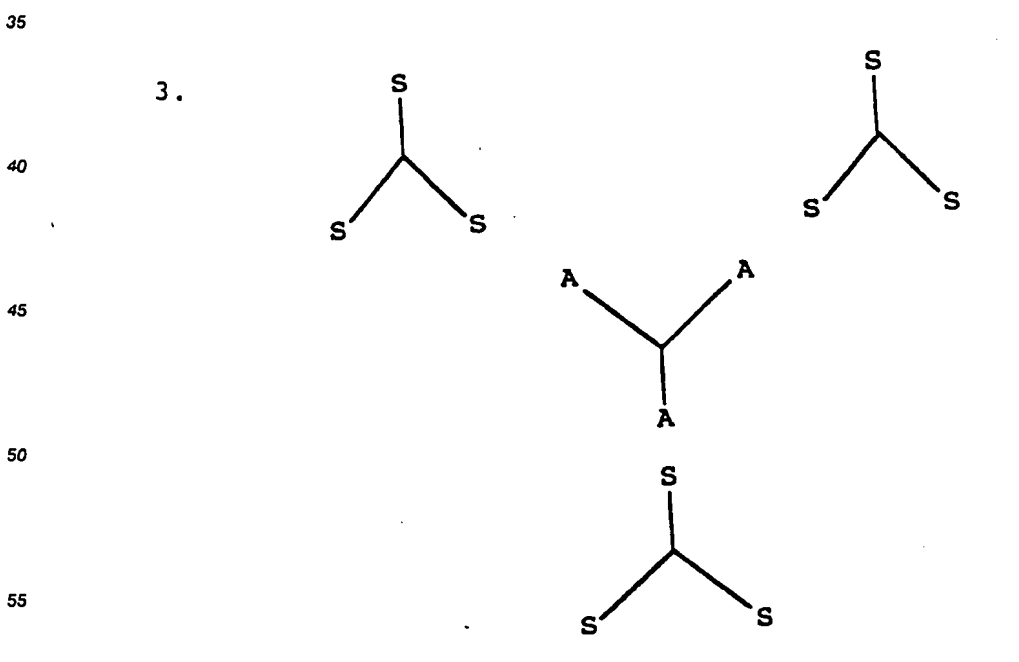
Die folgenden Strukturbeispiele grenzen dabei klar die erfindungsgemäßen Polyamide vom Stand der Technik ab. Dabei entspricht die Anzahl der gezeichneten Komponenten direkt ihrem Molverhältnis. Die eigentlichen Kettenglieder stammen natürlich von den Aminosäuren, die zwischen diese speziellen Bausteine eingeschoben sind, jedoch dabei die Endgruppenverhältnisse nie ändern. Es bedeuten:



25 Im statistischen Mittel entstehen Ketten mit zwei Verzweigungen, Vernetzung tritt nicht ein.



Die Prüfung der Kombinationsmöglichkeiten dieser Komponenten zeigt, daß Ketten mit zwei und einer Verzweigung(en) sowie rein lineare Ketten bei Wahl dieses Reglersystems entstehen.



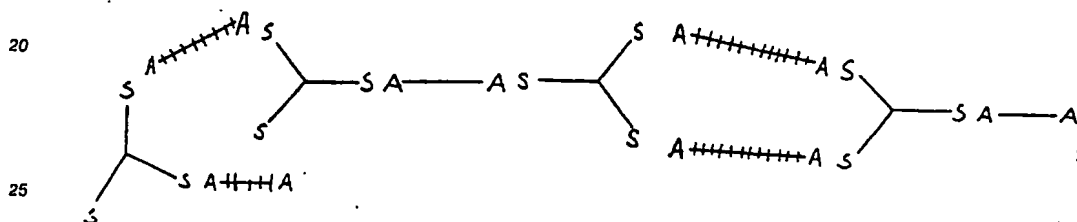
Bei Wahl dieses Reglersystems entstehen stark verzweigte Polymermoleküle mit breiter Molekulargewichtsverteilung mit einem mittleren Verzweigungsgrad von 4.

Wünscht man zusätzlich einen Anteil linearer Ketten, beispielsweise zur Erhöhung der Fließfähigkeit der Schmelze, so können Mono- und/oder Dicarbonsäuren in definiertem Molanteil mitverwendet werden. Es entstehen dann zusätzlich Polymermoleküle der Art linear, 1-fachverzweigt sowie 2- und 3-fachverzweigt in definiertem Anteil.

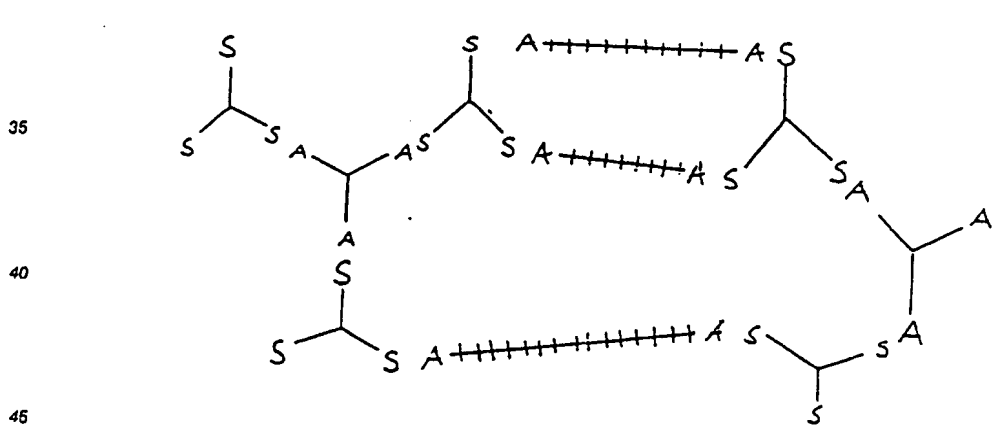
Die Darstellungen 1 und 3 zeigen auch klar, warum gemäß dem Stand der Technik, wo Salze als Monomere (mit)verwendet werden, beispielsweise die funktionellen Gruppen durch Salzbildung (beispielsweise der Trimesinsäure mit Diaminohexan) neutralisiert sind, stets Bildung vernetzter Anteile beobachtet wird.

Der Überschuß an Amin beziehungsweise die Anwesenheit von dessen stöchiometrischem Anteil, beispielsweise zu den Carboxylgruppen der Trimesinsäure, ist in der Lage, eine 3-dimensional vernetzte Struktur auszubilden, wie die von Beispiel 1 und 3 abgeleiteten Schemabilder 1 und 3 zeigen.

a) Darstellung 1, aber im Salzpaar als Monomersystem.

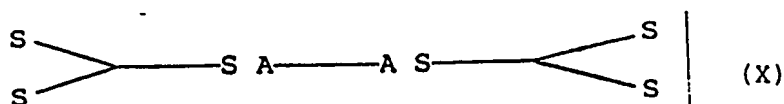


b) Darstellung 3, wo Trimesinsäure kombiniert mit Triamin in definiertem Molverhältnis eingesetzt wird, die COOH-Gruppen der Trimesinsäure aber gleichzeitig vollständig mit Diamin neutralisiert sind.



A +++++ A sind aminterminierte Polyamidketten, die mit den sauren Kettenenden unter Bildung eines 3-dimensionalen Netzwerkes kondensieren können.

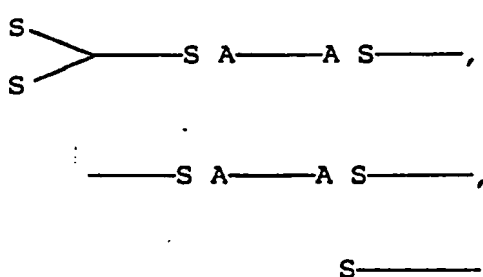
Soll die erfindungsgemäße, verzweigte Polyamidmasse eine bestimmte Konzentration an funktionellen Endgruppen, beispielsweise zur gezielten Einstellung der Anfärbbarkeit mit Säurefarbstoffen, besitzen, so können monofunktionelle Verbindungen, wie Benzoesäure oder Cyclohexylamin, in der Polymerisationsrezeptur miteingesetzt werden. Durch deren Mitverwendung kann auch eine Reduktion des Verzweigungsgrades beziehungsweise die Mitentstehung linearer Ketten in definiertem Anteil erreicht werden. Dabei spielt es eine Rolle, ob die monofunktionelle Verbindung die Endgruppen entsprechend den Komponenten a) oder b) besitzt. Die Wirkung monofunktioneller Verbindungen soll in der Darstellung 4 erläutert werden, wobei von Strukturbeispiel 1 ausgegangen wird:



5

4a) Die monofunktionelle Verbindung ist eine Monocarbonsäure, —s. Schon geringe Anteile beeinflussen den strukturellen Aufbau der Polyamidkettenmoleküle, indem zusätzlich zu (X) beispielsweise folgende Strukturen mitentstehen:

10

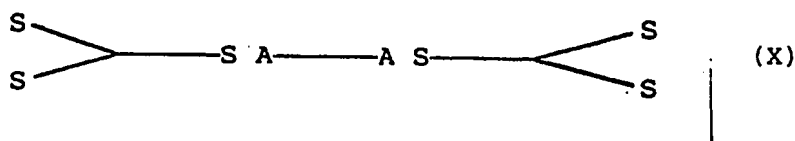


15

20

4b) Die monofunktionelle Verbindung ist ein Amin mit einer kondensationsaktiven -NH₂-Gruppe, beispielsweise —A.

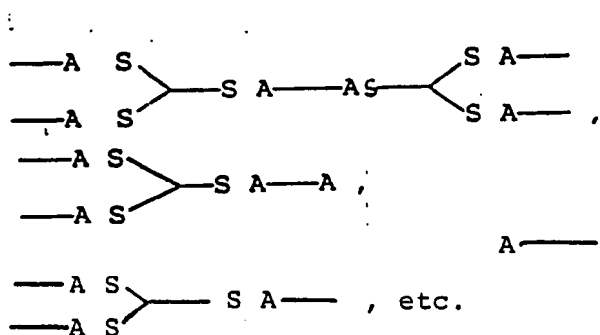
25



30

Da dieses Polymerelement (X) säureterminiert ist, kann zunächst A mit S reagieren, ohne daß der strukturelle Aufbau wesentlich gestört wird. Es werden zunächst lediglich die funktionellen Endgruppen im gewünschten Maße beeinflusst. Werden nun aber mehr als 4 —A pro (X) verwendet, so entstehen Strukturen der folgenden Art:

35



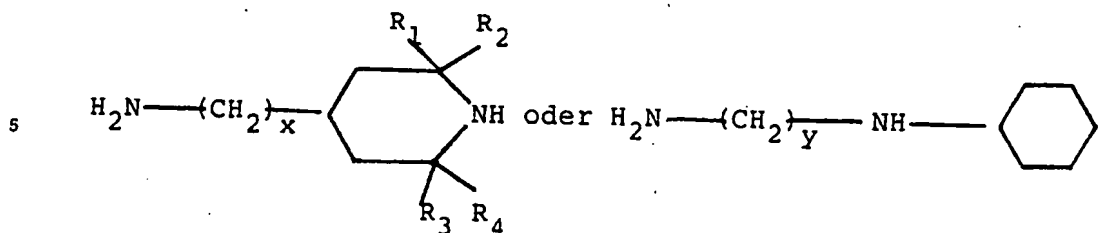
40

45

50

Wird beispielsweise eine hohe Anfärbbarkeit mit Säurefarbstoffen in diesem System gewünscht, so sind Verbindungen mit einer kondensationsfähigen und einer sterisch abgeschirmten Aminogruppe wie

55



zu wählen, wobei x 0 bis 12 und y 2 bis 12 sind und R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methylgruppen bedeuten. Diese gelten im Rahmen dieser Erfindung als monofunktionell.

Bei der Entstehung der verzweigten Polymere gemäß vorstehender Erfindung gelten natürlich die üblichen Gesetze des Kettenwachstums, wie sie für Kondensationspolymere bekannt sind. Insbesondere ist zu beachten:

1. Besitzt die verzweigende Komponente COOH-Gruppen, die so zueinander benachbart sind, daß bevorzugt Imidbindungen entstehen, beispielsweise ortho-Stellungen am Benzolring, so reduziert sich die Zahl der Polymerarme in dem Maße, wie Imidstrukturen gebildet werden.

2. Werden wie in der Darstellung 4b monofunktionelle Verbindungen in wesentlichem Anteil mitverwendet, so ist die Endphase der Polykondensationsreaktion deutlich verzögert. Viele Kettenenden sind kondensationsinaktiv.

3. Die stark verzweigten Kettenmoleküle besitzen im Vergleich zu den linearen ein deutlich höheres Molekulargewicht, da viele vorgebildete Strukturelemente in der Endphase des Strukturaufbaus rekombinieren.

4. Da die Rekombination vorgebildeter Strukturelemente aber nie vollständig ist, verbleiben immer etwas reine Polyaminocarbonsäure und damit einige kurze lineare Ketten.

Die überraschende Erkenntnis, daß bei völliger Abwesenheit von Salzen aus Diamin und Dicarbonsäure als Grundmonomere, jedoch bei ausschließlicher Verwendung von Aminosäure und/oder Lactam, definiert verzweigt-kettige, thermoplastisch verarbeitbare Polyamide in großer Variationsbreite ihrer Eigenschaften reproduzierbar hergestellt werden können, wenn ein kombiniertes Reglersystem gemäß vorliegender Erfindung eingesetzt wird, führte zu neuartigen Polyamiden mit einem vielfältigen Spektrum von Eigenschaften. So kann beispielsweise die Fließfestigkeit durch den neuartigen Kettenaufbau erhöht werden. Werden Copolyamide aus beispielsweise 6-Lactam sowie ω -Aminoundecan- beziehungsweise ω -Aminododekansäure unter Anwendung der erfindungsgemäßen Kettenstrukturregelung hergestellt, so kann durch das Mischungsverhältnis der Grundmonomeren deren Schmelzpunkt und durch die gezielte Wahl des Reglersystems die Art und Konzentration der Endgruppen vorgegeben werden. Damit kann durch die mögliche hohe Konzentration an funktionellen Endgruppen und deren Art die Haftung auf den verschiedensten Substraten gezielt an die Praxisanforderungen angepaßt werden. Eine erhöhte Konzentration an -COOH erlaubt auch eine bessere Haftung auf Glasfasern und Mineralien, die eine Aminosilanschicht tragen.

Auch bei der Herstellung von Polymerblends ist es oft vorteilhaft, eine definiert hohe Konzentration an funktionellen Gruppen verfügbar zu haben, welche beispielsweise durch Ionenbindung, Bildung von Additionsverbindungen oder chemische Reaktion, beispielsweise von $-NH_2$ mit $NCO-$, die Verträglichkeit der Polymerphasen vermitteln können. Durch geeignete Wahl der Komponente c) kann auch die Anfärbarkeit mit sauren Farbstoffen in einem weiten Bereich gezielt variiert werden. Wird das Reglersystem so ausgewählt, daß auch kurze lineare Polymere in einem definierten Molanteil mitentstehen, so kann beispielsweise im Batchprozeß über lange Chargenfolgen polymerisiert werden, ohne daß irgendwelche Ablagerungen an der Wand des Polykondensationsgefäßes auftreten oder teilvernetzte, stippige Produkte entstehen, wie es bisher der Falle war.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamide erfolgt nach den jeweils dafür bekannten Methoden, bevorzugt im Batchprozeß. Da zunächst die Komponenten entsprechend a), b) sowie gegebenenfalls c) in die wachsenden Polymerketten eingebaut werden und im Verlaufe der Entgasungsphase diese vorgebildeten Segmente sich zur endgültigen Struktur schrittweise zusammenfügen, kann die Dauer der Entgasungsphase deutlich verlängert sein. Diese kann jedoch durch Anlegen von Vakuum und ständiges Erneuern der Oberfläche sowie günstige Temperaturführung wieder verkürzt werden. Werden dem üblichen Fall entsprechend Lactame als Monomere verwendet, ist andererseits die Ringöffnungsreaktion als Folge der Anwesenheit der verzweigend wirkenden Komponenten mit ihren funktionellen Endgruppen deutlich beschleunigt.

Die Wahl der verzweigend wirkenden sowie der monofunktionellen Komponenten hat sich natürlich auch am zu verwendenden Monomeren zu orientieren.

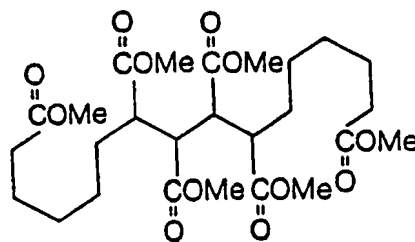
Erfordert dieses eine sehr hohe Schmelztemperatur zur Ringöffnung (Beispiel: 12-Lactam), sind bevorzugt Komponenten a), b) und c) von geringer Flüchtigkeit einzusetzen.

- 5 Als Grundmonomere kommen alle zur Polyamidherstellung geeigneten Lactame und Aminosäuren in Frage, wie beispielsweise Caprolactam, Önantlactam, Laurinlactam, Dodecalactam sowie die entsprechenden Aminosäure und Aminoundecansäure sowie p-(Aminomethyl)-benzoesäure.

Die Komponenten a) der vorliegenden Erfindung muß mindestens 3 funktionelle Gruppen derselben Art (-NH₂ oder -COOH) besitzen. Sie sollte gut in der Schmelze der Monomeren löslich sein, beziehungsweise
 10 durch Salzbildung mit der Komponente b) und/oder c) in Lösung gebracht werden können. Dabei muß beachtet werden, daß bei Dicarbonsäuren mit -COOH-Gruppen in Ortho-Stellung beispielsweise am Benzolring bei der üblichen Polykondensationsreaktion Imidbildung resultiert, was die Zahl der entstehenden Kettenverzweigungen reduziert. Geeignete Komponenten a) sind: Trimesinsäure, trimerisierte Fettsäuren (aus Ölsäure hergestellt) mit 50 bis 60, insbesondere 54 C-Atomen, Naphthalinpolycarbonsäuren, beispielsweise Naphthalin-1.3.5.7-Tetracarbonsäure, die Säure oder deren Ester der Struktur
 15

20

25



30

wobei Me die -CH₃-Gruppe bedeutet. Ganz allgemein können natürlich die üblichen Ester der Polycarbonsäuren mit kurzkettigen Alkoholen eingesetzt werden.

35

Amine mit 3 kondensationfähigen Gruppen -NH₂ beziehungsweise -NH- sind beispielsweise

(H₂N-CH₂-CH₂)₃N,

oder H₂N-(CH₂)_x-NH-(CH₂)_x-NH₂

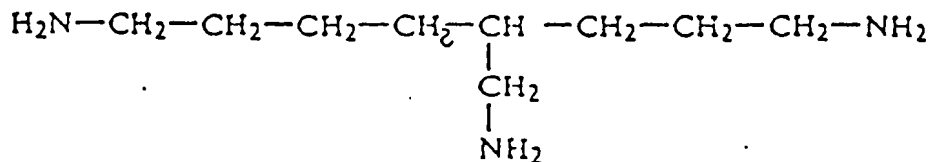
oder H₂N-(CH₂)_x-NH-(CH₂)_x-NH-(CH₂)_x-NH₂

40

oder H₂N-(CH₂)_x-NH-(CH₂)_x-NH-(CH₂)_x-NH-(CH₂)_x-NH₂

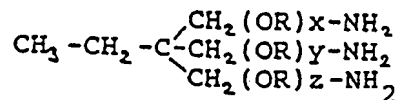
wobei x 2 bis 13 ist,

45



50

oder

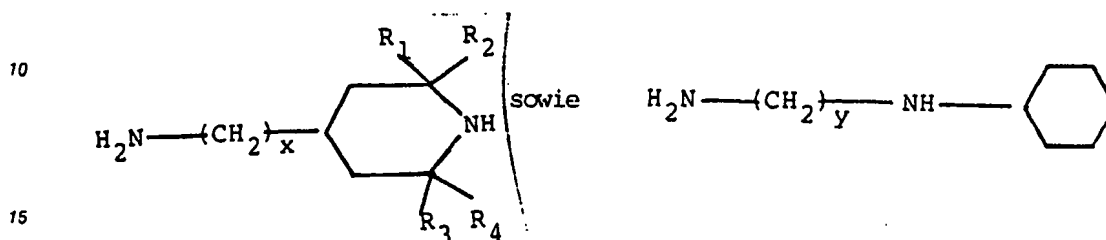


55

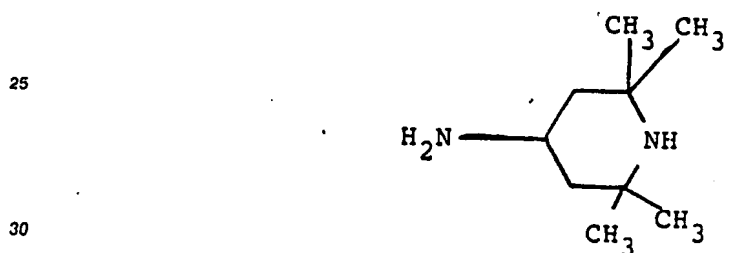
wobei x, y und z jeweils 1 bis 15 betragen und R eine Ethyl-, Butyl- oder Isopropylgruppe ist.

Als Komponenten entsprechend b) können dieselben Verbindungen wie unter a) bereits beschrieben eingesetzt werden. Daneben können bifunktionelle Verbindungen, die ausschließlich eine Art funktionelle Endgruppen besitzen, eingesetzt werden. Es sind dies Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dodecandisäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure sowie dimerisierte Fettsäu-

- ren und Diamine wie beispielsweise Hexandiamin, Xylylendiamin, m- und p-Aminodicyclohexylmethan sowie entsprechende, alkylsubstituierte Produkte. Als monofunktionelle Verbindungen kommen die üblichen Monoamine und Monocarbonsäuren, wie beispielsweise Benzoesäure, Pelargonsäure, Laurinsäure, 2-Ethylhexansäure, Cyclohexylamin, Alkylamine, wie beispielsweise Tridecylamin, sowie Benzylamin in Frage.
- 5 Monofunktionelle Amine im Sinne der Erfindung, die sich auf die hydrolytische Kondensationsfähigkeit der Aminogruppe bezieht, sind auch Amine, die neben einer freien Aminogruppe eine sterisch abgeschirmte Aminogruppe besitzen, wie beispielsweise die Amine



- 20 wobei x 0 bis 12, insbesondere 0 ist, und y 2 bis 12, insbesondere 3, bedeutet, und R₁ bis R₄ gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten. Besonders bevorzugt ist folgendes Amin:



- 35 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Zur Durchführung dieser Beispiele werden die folgenden Grundbausteine eingesetzt:

Aminolaurinsäure	ALS
Laurinlactam	LL
Aminocaprinsäure	ACS
Caprolactam	CL
Aminoundecansäure	AUS
das Salz aus Hexamethyldiamin und Azelainsäure	6,9-Salz

- 45 Folgende Komponenten a), b) und c) werden zur Steuerung des strukturellen Aufbaus verwendet:

Trimesinsäure	TMS
Nitrilotriethanamin	N-TEA
Azelainsäure	AZ
Adipinsäure	ADS
Diaminohexan	HMD
Benzoesäure	BZ
3-Amino-1-cyclohexyl-aminopropan	L-252
Tridecylamin	Trida

Beispiele 1 bis 8

Diese Beispiele beschreiben die Herstellung von Polyamiden im Labormaßstab.

Die Monomeren und die zusätzlichen Komponenten werden in ein Kondensationsrohr eingewogen. Die
 5 Mischung wird unter Stickstoff aufgeschmolzen und unter Rühren und stufenweiser Temperaturerhöhung
 polykondensiert.

Diese Versuche zeigen den Einfluß der verschiedenen Monomeren und Bausteine auf das Polykondensationsverhalten sowie die erzielbaren Strukturen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt, wobei Tabelle 1a die
 10 Polymerisationsrezepturen, Tabelle 1b die Polykondensationsbedingungen und Tabelle 1c die Analysenresultate zeigt.

Die mit "V" bezeichneten Versuche sind Vergleichsversuche.

Bei der Durchführung der Versuche V1 und V2 wurde nach dem Stand der Technik das 6,9-Salz als
 Monomeres und das in der Polymerschmelze gut lösliche N-TEA als Komponente a) allein sowie in
 15 Kombination mit Benzoesäure eingesetzt. Die Beschreibung des Reaktionsverlaufs zeigt, daß bereits nach
 kurzer Zeit Vernetzung eintritt.

Die Versuche V3 bis V6 betreffen einfach verzweigte Polyamide, wobei als Monomer wegen des günstigen Polykondensationsverhaltens ein Gemisch aus ACS und ALS im Molverhältnis 1 : 1 verwendet wurde.

20 Beim Einsatz von Aminosäuren als Monomere tritt keine Vernetzung ein, wenn eine trifunktionelle Komponente zugefügt wird.

Das Vergleichsbeispiel 3 zeigt, daß aufgrund der geringen Löslichkeit der Trimesinsäure keine völlig klare Polymerschmelze resultiert.

Durch Kombination von Trimisinsäure (TMS) mit einem Diamin mit nur einer polykondensationsfähigen
 25 Aminfunktion, kann Salzbildung auftreten, und es resultiert eine klare Polymerschmelze. Als derartige Diamine können Benzylamin, Cyclohexylamin oder Tridecylamin verwendet werden.

Die Analysenergebnisse zeigen, daß die Konzentration dieser weiteren Komponenten das mittlere Molekulargewicht in erwarteter Weise beeinflußt.

Die Beispiele Nr. 7 und 8 sind erfindungsgemäße Beispiele. Durch Kombination der trifunktionellen
 30 Komponente a), und zwar N-TEA, mit AZ als Komponente b) entstehen Polymerketten mit zwei Verzweigungsstellen. Durch Mitverwendung von Monoamin als Komponente c) entstehen lineare Polymerketten in vorgegebener Konzentration. Wie die Analysenergebnisse zeigen, resultieren trotz hohem Molekulargewicht gut fließende Produkte.

Diese Versuche zeigen, daß die gewählten reaktionsfähigen Gruppen der polyfunktionellen Komponenten a) und b) keine Nebenreaktionen im Polykondensationsablauf, wie beispielsweise Imidbildung, eingehen.
 35 ungeeignet in diesem Sinne sind daher beispielsweise 1,2-, 1,2,4- sowie 1,2,4,5-Benzolpolycarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und Butan-1,2,3,4-Tetracarbonsäure. Erfindungsgemäß geeignet sind jedoch neben den bereits beschriebenen Bausteinen alle nicht oder wenig flüchtigen, thermisch genügend stabilen polyfunktionellen Carbonsäuren und aliphatischen Amine, die mindestens eine
 40 funktionelle Gruppe enthalten, welche sterisch nicht abgeschirmt ist.

Beispiele 9 bis 20

45 Die folgenden Beispiele 9 bis 20 sind in technischem Maßstab durchgeführte Versuche:

Zu ihrer Ausführung werden bekannte, mit Wärmeträgeröl beheizte, auf Überdruck ausgelegte Stahlautoklaven verwendet und die Polykondensation in bekannter Weise unter einer Stickstoff/Wasserdampf-Atmosphäre durchgeführt.

Die Einzelheiten der Versuche sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Tabelle 2a beschreibt die
 50 Polymerisationsrezepturen, die Tabellen 2b/c die Polymerisationsbedingungen und die analytischen Resultate und die Tabelle 2d die Resultate der mechanischen Prüfungen. Beim Vergleich der mechanischen Werte sind noch die Vergleichsversuche 19 und 20 mitaufgeführt. Vergleichsversuch 19 entspricht dabei einem Polyamid-12-Standardspritzgußmaterial und Vergleichsversuch 20 einem Polyamid-6 Standardspritzgußmaterial. Ein Vergleich der mechanischen Eigenschaften zeigt insbesondere eine Erhöhung der Streckspannung sowie eine Reduktion der Reißdehnung. Diese Änderungen im mechanischen Grundverhalten treten bei PA-12 klar zutage. Bei PA-6 sind sie, insbesondere im trockenen Zustand, ebenfalls klar zu erkennen, werden dann aber durch die Feuchtigkeitsaufnahme reduziert.
 55

In der Tabelle 2d sind außerdem die Ergebnisse der Vergleichsversuche 19 und 20 aufgeführt. Die

mechanischen Tests gemäß Vergleichsversuch 19 werden an Prüfkörpern aus Polyamid-12-Standardspritzgußmaterial und der Vergleichsversuch 20 entsprechend unter Verwendung von Polyamid-6-Standardspritzgußmaterial durchgeführt.

5 Um den Einfluß der Mehrfachkettenverzweigung auf das mechanische Grundverhalten klar sichtbar zu machen, werden in den Figuren 1 bis 4 einige Kraft-Dehn-Diagramme der erfindungsgemäßen Produkte gezeigt. Gleichzeitig dargestellt sind das KD-Verhalten der Standardspritzgußmaterialien aus PA-6 und PA-12. Alle KD-Diagramme entsprechen der Norm DIN 53455, gemessen bei 23 °C und einer Dehnungsgeschwindigkeit von 50 mm pro Minute.

10 Die KD-Diagramme der erfindungsgemäßen Produkte zeigen die erhöhte Festigkeit im Bereich des Fließpunktes klar auf. Die Beispiele zeigen auch, daß sich der Verlauf der KD-Kurve mit zunehmender Verzweigungsdichte so ändert, daß der Abfall der Festigkeit nach dem "Fließpunkt" vermindert wird. Bei höheren Verzweigungsdichten und Polymerisationsgraden tritt sogar kein Abfall mehr auf (Beispiel 16), so daß auch kein definierter Fließpunkt mehr vorhanden ist. Die erfindungsgemäßen Produkte finden also dort ihre Anwendung, wo es um höhere Festigkeit bei geringer Dehnung geht, was in der Praxis oft der Fall ist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1a) Rezepturen

Versuch	Grundbausteine			Komponenten			
	Art	Nr.	6,9-Salz	ALS/ACS=1:1	Menge Polymer in g	$\mu\text{Mol/g}$ TMS	Polymer BZ L-252 N-TEA
Vergleich	1	+	.		60		60
"	2	+	.		60		120 60
"	3		+		70	60	-
"	4		+		70	60	180
"	5		+		70	40	120
"	6		+		70	10	30
Versuch	7		AUS		80	AZ	Trida 20 60
"	8		"		80	30	10 60

b) Reaktionsverlauf

Nr.	t (h)	T (°C)	t	T	t	T	t	T	Bemerkungen
1	1	200	0,2	240					vernetzt
2	1	200	0,5	240	1	270			"
3	1	200	6	260	-	-			
4	0,5	180	1	210	2	240	1	260	klare Schmelze
5	1	200	2	240					"
6	1	200	2	240					"
7	1	200	2	240	1	260			"
8	1	200	2	240	1	260			"

c) Analysenwerte

Nr.	Lösungsviskosität η rel.	Schmelzviskosität 200/122,6 N	Endgruppen $\mu\text{Äq/g}$	
	0,5 % m-Kresol	Pa · s	- COOH	- NH ₂
1				
2				
3	1,446	62	170	5
4	1,406	29	56	231
5	1,468	56	60	175
6	1,726	270	46	73
7	1,831	105	8	224
8	2,198	640	5	189

Tabelle 2

a) Polymerisationsrezepte

Versuchs- Nr.	Grundbausteine	Ansatz kg	Verzweigend wirkende Komponenten					Mittlerer Verzweigungsgrad des verzweigten Polymer- anteils.
			a) TMS	b) N-TEA	b) ADS	b) HMD	c) L-252	
9	ALS	8	60			30	120	2
10	ALS	8	90	30			180	4
11	ALS	8	92	30			190	3,8
12	ALS	8	60	30	60		170	3,0
13	ALS	40	56	28	46		176	3,0
14	CL	40	70			30	150	1,75
15	CL	40	100	30			210	3,25
16	CL	40	100	30			210	3,25
17	CL	42	56	28	46		176	3,00
18	CL	45	40	20	32		124	3,00

Tabelle 2

b) Polymerisationsbedingungen

c) Polymeranalytik (Endgruppen)

Versuch Nr.	Druckphase Temp. °C	Zeit h	Druck atü	Entgasung Temp, °C	Zeit, h	Lösungs- viskosität η rel. (0,5% m-Kresol)	Schmelzviskosität Temp. Belastg. Pa.s °C N	Schmelzviskosität μ Äq/g	Endgruppen - NHR - COOH
9	220	1	10	240	8	1,72	220 122,6 390	135	22
10	220	1	10	240	8	1,92	220 122,6 400	219	14
11	220	1	10	240	6	1,71	- - -	224	24
12	220	1	10	250	6	1,765	260 122,6 390	160	27
13	220	2	10	250	7	1,71	- - -	203	23
14	260	1	10	260	6	1,68	- - -	130	19
15	260	1	10	260	6	1,85	- - -	154	27
*16	260	2	10	265	7	1,88	- - -	180	26
17	240	3	5	260	6	1,52	- - -	220	30
18	240	3	5	260	8	1,56	- - -	172	26

* Strukturreglersystem als wässrige Salzlösung zugefügt

Tabelle 2

d) Mechanische Eigenschaften

Versuch Nr.	KSZ ^⑤	trocken ⁵	kondit. ⁵	STSP ^① N/mm ²	STD ^②	REF ^③ N/mm ²	RD ^④	Es bedeuten:
9		5	5	38	23	41	235	① Streckspannung
10		4	4	49	33	47	30	② Streckdehnung
11		4	7	44	18	35	32	③ Reißfestigkeit
12		-	-	50	15	44	32	④ Reißdehnung
13		-	-	41	32	37	56	①-② je DIN-53455
Vergleich 19		6	10	33	20	50	290	⑤ Kerbschlagzähigkeit DIN-53453 in (kJ/m ²)
14		-	-	-	-	65	22	* Meßwerte in konditioniertem Zustand
15		-	-	-	-	*37	*100	
16		-	-	36	10	-	-	
17		-	-	*28	*30	*47	*260	
18		-	-	58	22	-	-	
19		-	-	*32	*30	*32	*55	
20		-	-	65	30	-	-	
21		-	-	*37	*30	*37	*90	
22		-	-	-	-	46	52	
23		4	OB	*31	*30	*47	*300	
24		-	-	56	19	43	100	
25		5	15	*29	*30	*57	*260	

Ansprüche

5

1. Thermoplastisch verarbeitbare, durch hydrolytische Polymerisation erhältliche Polyamide aus Aminosäuren und/oder Lactamen als Grundbausteine, wobei mindestens 50 Gew.-% der Polymermoleküle mehr als eine Kettenverzweigung besitzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise erhältlich sind, daß der Schmelze der Grundmonomeren verzweigend wirkende Komponenten in folgender Zusammensetzung

10 zugesetzt werden:

a) 5 bis 150 $\mu\text{Mol/g}$ Polymeres eines mindestens trifunktionellen, aus einem Amin oder einer Carbonsäure bestehenden Monomeren sowie

b) 2 bis 100 $\mu\text{Mol/g}$ Polymeres eines mindestens bifunktionellen, aus einer Carbonsäure oder einem Amin bestehenden Monomeren, mit der Maßgabe, daß dann, wenn a) ein Amin ist, b) eine Carbonsäure

15 sein muß, sowie dann, wenn a) eine Carbonsäure ist, b) ein Amin sein muß, sowie gegebenenfalls

c) 5 bis 450 $\mu\text{Mol/g}$ Polymeres eines bei einer üblichen Polykondensation monofunktionell wirkenden Monomeren.

2. Polyamide gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise erhältlich sind, daß ein Molverhältnis der Komponente a) zu der Komponente b) von mindestens 1 eingehalten wird, wenn die Komponente a) trifunktionell und die Komponente b) bifunktionell ist, und von mindestens 2 eingehalten wird, wenn die Komponente a) und die Komponente b) trifunktionell sind.

3. Polyamide gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise erhältlich sind, daß die Komponente a) bifunktionelle Verbindungen in einem solchen Molanteil enthält, daß nicht mehr als 50 Gew.-% lineare Polymerketten entstehen.

4. Polyamide gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise erhältlich sind, daß monofunktionelle Verbindungen c) mit einer Funktionalität entsprechend der Komponenten a) in einem Molanteil, der a) nicht übersteigt, mitverwendet werden.

5. Polyamide gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise erhältlich sind, daß monofunktionelle Verbindungen c), die die gleichen Funktionalitäten wie b) haben, in einem maximalen Molanteil, der sich gemäß der folgenden Formel berechnet, eingesetzt werden

$$c) = m_a f_a - m_b f_b + 100,$$

wobei m_a und m_b die Molanteile der Verbindungen a) und b) (in $\mu\text{Mol/g}$ Polymeres ausgedrückt) und f_a , sowie f_b die Funktionalitäten der Verbindungen bedeuten.

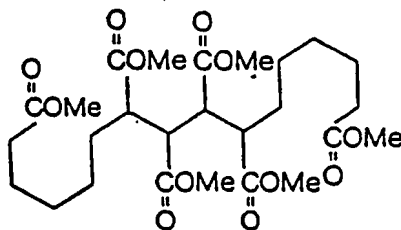
6. Polyamide gemäß den Ansprüchen 1 sowie 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise erhältlich sind, daß monomere Verbindungen entsprechend a) und b) eingesetzt werden und dabei die Bedingungen gemäß der Ansprüche 4 und 5 jeweils für die entsprechenden monofunktionellen Verbindungen c) eingehalten werden.

7. Polyamide gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise erhältlich sind, daß als mindestens trifunktionelle, verzweigend wirkende Carbonsäure Trimesinsäure oder trimerisierte Fettsäuren verwendet werden.

8. Polyamide gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise erhältlich sind, daß die Carbonsäure in Form ihrer Ester eingesetzt wird.

9. Polyamide gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise erhältlich sind, daß ein Carbonsäureester der nachstehend angegebenen Formel eingesetzt wird

50



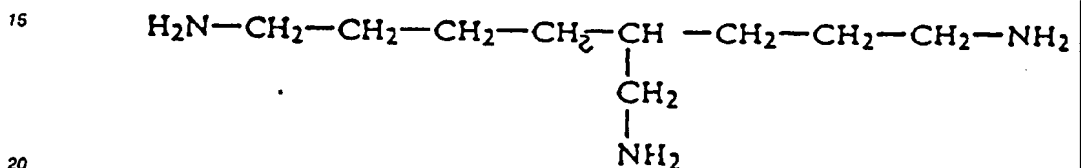
55

wobei Me die CH_3 -Gruppe bedeutet.

10. Polyamide gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise erhältlich sind, daß als mindestens trifunktionelles, verzweigend wirkendes Amin $(H_2N-CH_2-CH_2)_3N$ verwendet wird.

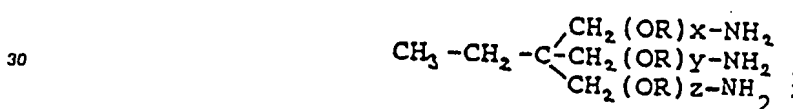
5 11. Polyamide gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise erhältlich sind, daß
als mindestens trifunktionelle, verzweigend wirkende Amine
 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}_2$ oder
 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}_2$ oder
 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}_2$
10 verwendet werden, wobei x 2 bis 13 ist.

12. Polyamide gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise erhältlich sind, daß als mindestens trifunktionelles verzweigend wirkendes Amin



verwendet wird.

25 13. Polyamide gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als mindestens trifunktionelles, verzweigend wirkendes Amin



35 verwendet wird, wobei x, y und z jeweils 1 bis 15 sind und R eine Ethyl-, Butyl- oder Isopropylgruppe ist.

14. Polyamide gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise erhältlich sind, daß als mindestens bifunktionelle Carbonsäure b) Dicarbonsäuren, insbesondere Adipinsäure, Dodekandisäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure, und als mindestens bifunktionelles Amin Diaminobutan, Diäminoheptan, Diaminododekan oder ein cyclisches Diamin, insbesondere 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diaminobicyclohexylmethan oder ein 1,3- oder 1,4-Xylylendiamin verwendet wird.

15. Polyamide gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise erhältlich sind, daß als monofunktionell wirkendes Monomeres c) für die Kettenlängenregulierung von Polyamiden übliche Kettenregler, insbesondere Benzoesäure, Laurinsäure, Cyclohexylamin sowie Isotridecylamin, verwendet werden.

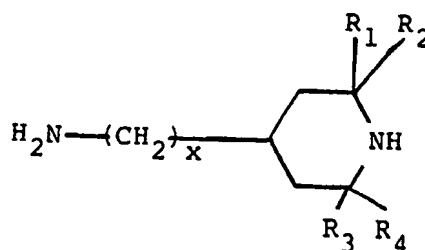
45 16. Polyamide gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise erhältlich sind, daß als monofunktionell wirkende Monomere c) Diamine mit einer kondensationsaktiven sowie einer sterisch gehinderten Amino-Gruppe verwendet werden.

17. Polyamide gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise erhältlich sind, daß Diamine der Formel



⁵⁵ wobei y für 2 bis 12 steht und insbesondere 3 ist, verwendet werden.

18. Polyamide gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise erhältlich sind, daß ein Diamin der Formel



verwendet wird, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 12 ist und R₁, R₂, R₃ und R₄ gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methylgruppen, bedeuten.

15 19. Polyamide gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise erhältlich sind, daß als Polyamidausgangsstoffe Caprolactam, Önantlactam, Laurinlactam beziehungsweise die entsprechenden Aminocarbonsäuren sowie ω-Aminoundecansäure und 4-(Aminomethyl)-benzoesäure alleine oder in Kombination verwendet werden.

20 20. Verwendung der Polyamide gemäß den Ansprüchen 1 bis 19, gegebenenfalls zusammen mit üblichen Zusatz- und Hilfsstoffen, als Formmassen.

25

30

35

40

45

50

55

1

5

10

16

20

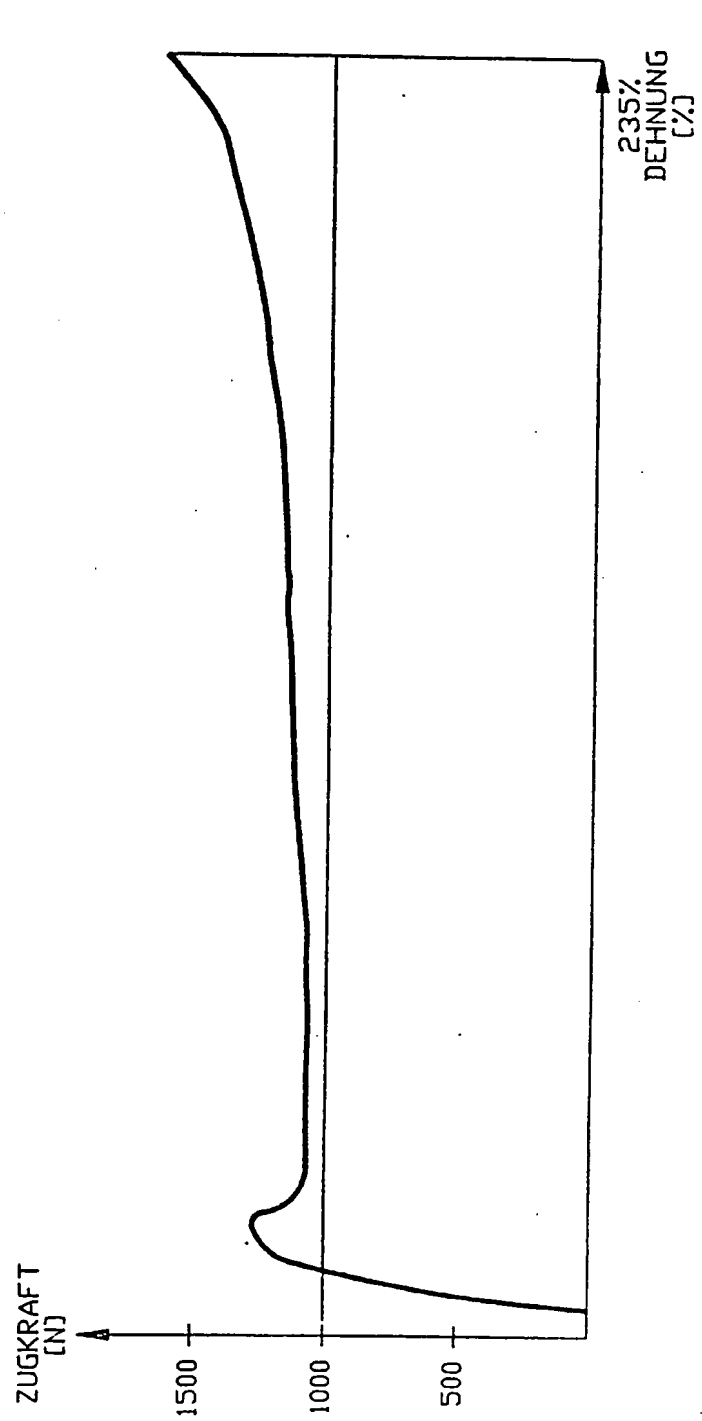
25

30

35

Versuch 9

FIG.1



1

5

FIG.2

Versuch 10

10

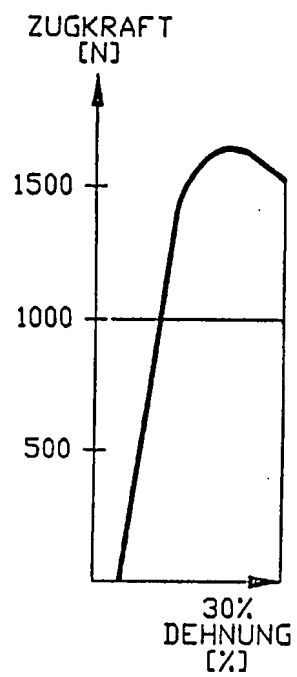
15

20

25

30

35



1

5

FIG.3

Versuch 12

10

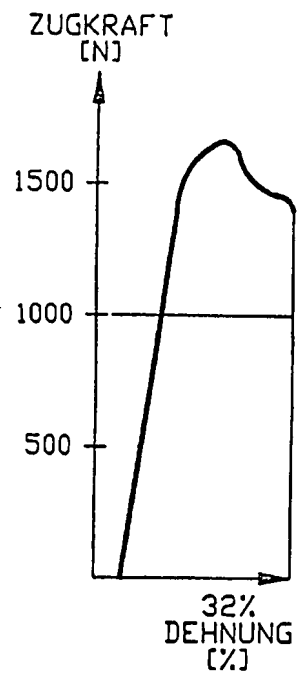
15

20

25

30

35



1

5

FIG.4

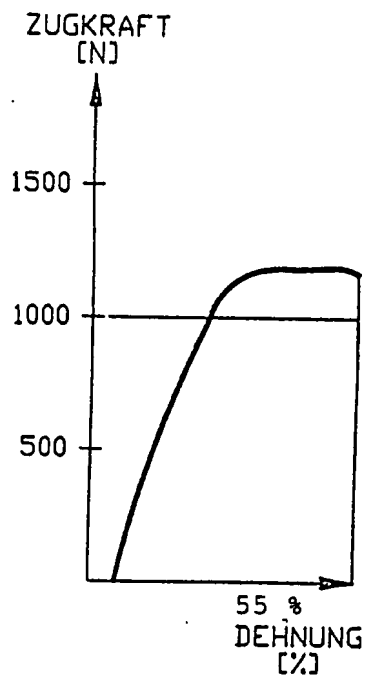
Versuch 16

10

15

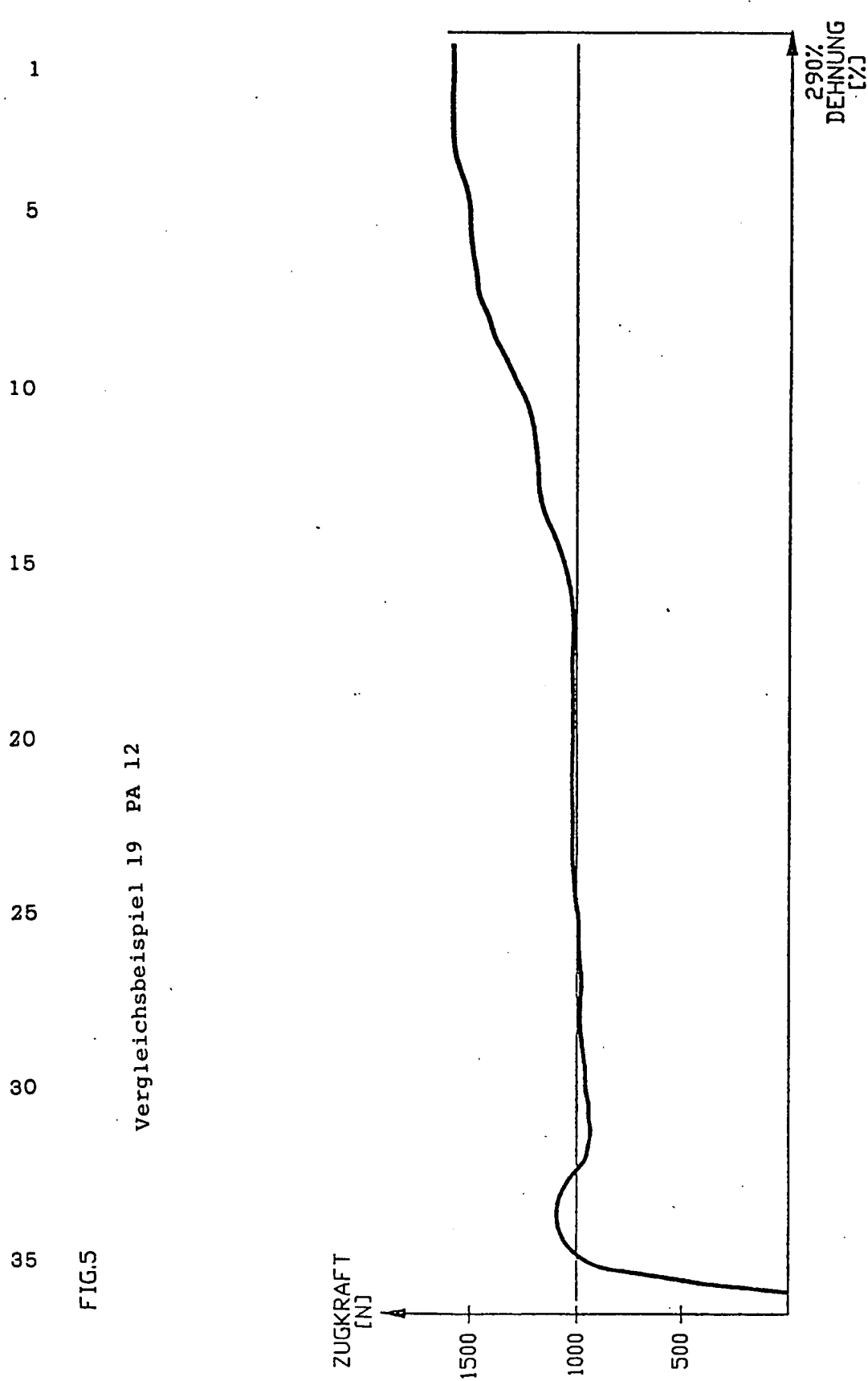
20

25



30

35



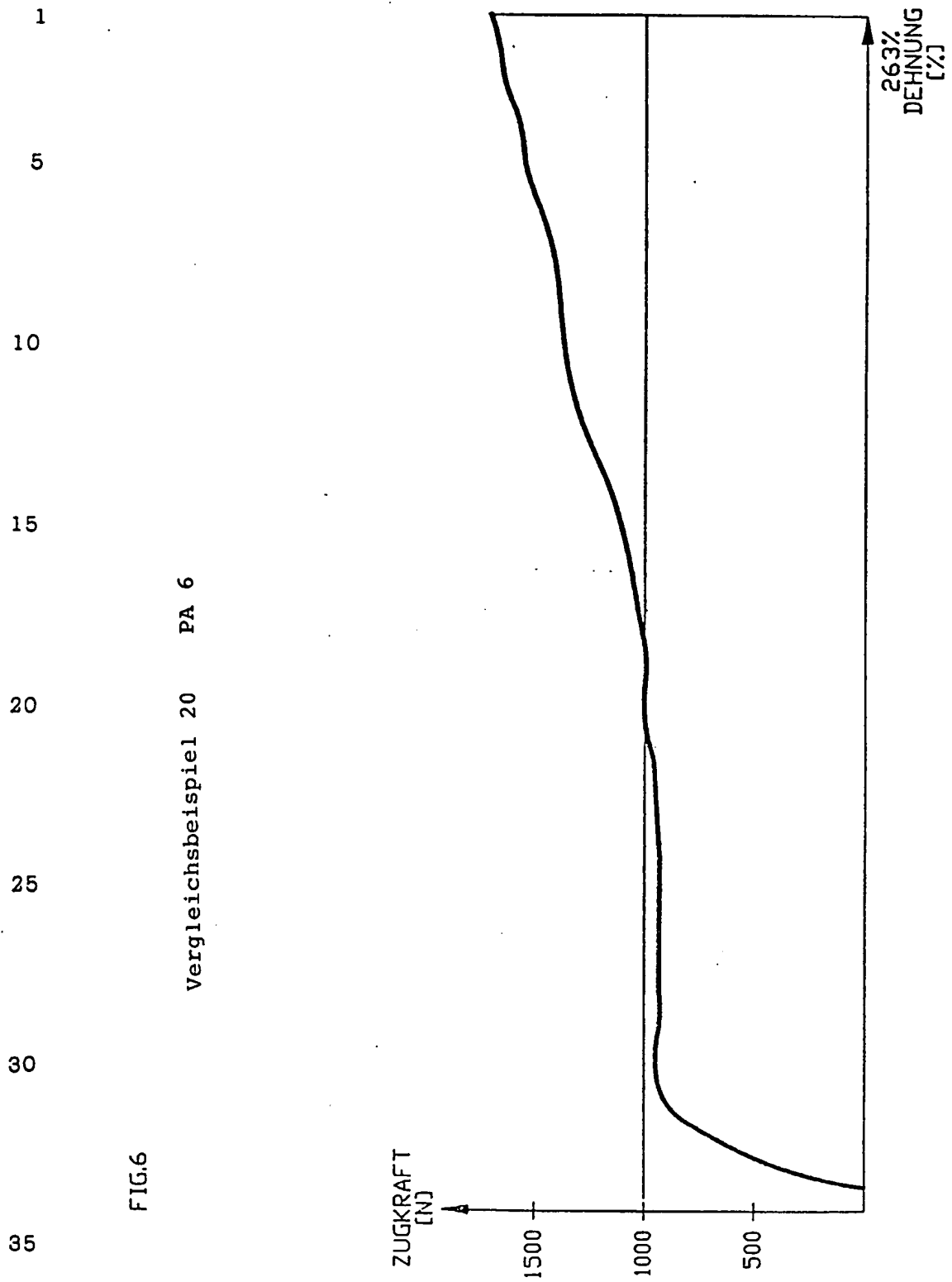


FIG.6

vergleichsbeispiel 20 PA 6